

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245559

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 323/58		7419-4H	C 0 7 C 323/58	
A 6 1 K 7/09			A 6 1 K 7/09	

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-32888
(22) 出願日	平成8年(1996)1月25日
(31) 優先権主張番号	1 9 5 0 4 2 1 5 . 8
(32) 優先日	1995年2月9日
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(71) 出願人	591011627 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト WELLA AKTIENGESSELLS CHAFT ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、ベルリーネル アレー 65
(72) 発明者	ハンス・ユルゲン ブラウン スイス国、ツェーハー - 3182 イーベルストルフ、カベラッケル 10 デー
(74) 代理人	弁理士 村田 紀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪のパーマネント加工剤並びに新規毛髪ケラチン還元性システインエステル

(57) 【要約】

【課題】 アレルギー作用や刺激的な反応が生じることなく、穏やかに均一に加工することができる毛髪のパーマネント加工剤を提供する



【ここでRはヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリ(オキシアルキル)基あるいはヒドロキシポリ(オキシアルキ

【解決手段】 基本的にケラチン還元性物質を含有する毛髪のパーマネント加工剤において、ケラチン還元性物質として、下記一般式(I)で表されるシステインエステル

ル)基を表す]あるいはその酸付加塩を一個以上含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基本的にケラチン還元性物質を含有する毛髪のパーマネント加工剤において、ケラチン還元性物



【ここでRはヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリ（オキシアルキル）基あるいはヒドロキシポリ（オキシアルキル）基を表す】あるいはその酸付加塩を一個以上含有することを特徴とする加工剤。

【請求項2】 一般式（1）で表されるシステインエステルあるいはその酸付加塩を含有すること、そしてその場合に一般式（1）においてRがヒドロキシ基、（ $\text{C}_1-\text{C}_6$ -アルコキシ）基、一般式  $[\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_6-\text{アルキル})]_n\text{H}$ （ここでnは2ないし20である）で表されるポリ（オキシアルキル）基、あるいは一般式  $[\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_6-\text{アルキル})]_m\text{OH}$ （ここでmは1ないし20である）で表されるヒドロキシポリ（オキシアルキル）基であることを特徴とする、請求項1に記載の加工剤。

【請求項3】 一般式（1）で表されるシステインエステルがL-システイン-（2-ヒドロキシエチル）エステル、L-システイン-（2-メトキシエチル）エステルあるいはこれらの塩酸塩であることを特徴とする、請求項1あるいは2に記載の加工剤。

【請求項4】 単独ケラチン還元性物質として一般式（1）で表されるシステインエステルを含有することを特徴とする、請求項1ないし3いずれか1項に記載の加工剤。

【請求項5】 一般式（1）で表されるシステインエステルが、使用できる状態の加工剤中に、4ないし30重量パーセント含有されていることを特徴とする、請求項1ないし4いずれか1項に記載の加工剤。

【請求項6】 使用できる状態の加工剤のpH値が4.5ないし9.0であることを特徴とする、請求項1ないし5いずれか1項に記載の加工剤。

【請求項7】 使用前に二成分あるいは三成分を混合することによって製造すること、そしてその場合に一般式（1）で表されるシステインエステルを含有する成分が水を含まないことを特徴とする、請求項1ないし6いずれか1項に記載の加工剤。

【請求項8】 一般式（1）で表されるシステインエステルおよびその酸付加塩。

【請求項9】 L-システイン-（2-メトキシエチル）エステル。

【請求項10】 L-システイン-（2-ヒドロキシエチル）エステル。

【請求項11】 L-システイン-（2-メトキシエチル）エステル・HCl。

【請求項12】 L-システイン-（2-ヒドロキシエチル）エステル・HCl。

【発明の詳細な説明】

質として、下記一般式（1）で表されるシステインエステル

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は毛髪のパーマネント加工剤並びに新規毛髪ケラチン還元性システインエステルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】傷んだ毛髪、特に漂白した毛髪あるいは染色した毛髪をパーマネント加工する場合、穏やかに処理するために、弱酸性ないしは中性の加工剤が優先的に使用されている。そしてこの30年間この目的に対して最適の還元剤としてチオグリコール酸エステルが使用されてきた。

【0003】傷んだ毛髪加工に対して、上記の他にシステインあるいはシステインエチルエステルあるいはこれらの塩を基本とする加工剤も使用可能であることが示されている。この場合これらの加工剤のpH値は中アルカリ性の範囲（pH=7.1ないし9）にあることが好ましいとされている。

【0004】弱酸性ないしは中性加工剤による穏やかなパーマネント加工処理は長所を有する反面、短所も有する。すなわちこれらの加工剤は、チオグリコレートを基本とする中アルカリ性加工剤に比べて、ウェーブ加工効果が劣っている。この理由から、十分な加工効果を得るためには、熱供給、処理時間の延長、さらには相当に径の小さなカーラーの使用が不可欠である。またこれらの加工剤を傷んでいない正常な状態の毛髪に適用することは、加熱した上にさらに30分間以上の長時間処理を必要とするために、無意味であると思われる。従って弱酸性ないしは中性加工剤は、従来は原則的に、損傷した、染色され易い毛髪に対してのみ使用が限定されていた。

【0005】酸性毛髪加工剤の重大な欠点として、他に、チオグリコール酸エステルが目、皮膚ないしは知覚に対して障害作用を有する点が挙げられる。

【0006】これに対して従来から多数の研究が成されているにもかかわらず、酸性毛髪加工剤の知覚障害作用を決定的に低下させるには至っていない。そしてこれに代わるケラチン還元性物質として、システインあるいはその塩を含有する中アルカリ性（pH=7.1ないし9）毛髪加工剤が提案されている。

【0007】しかしこの毛髪加工剤も同様に欠点を有する。すなわちシステインは加工作用が小さい上に、安定性も低い。システイン含有加工剤を毛髪に塗布した場合、システインが空気中の酸素によって急速に酸化され、水に不溶のシスチンに変わる。これは厄介なことに除去困難な白色付着物として毛髪上に堆積する。

【0008】システインないしその塩は非常に酸化されやすいために、システイン-パーマネントウェーブ加工

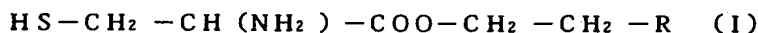
法を採用することはほとんど不可能であり、現時点においては適当な共還元剤を併用することによってのみ使用可能である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、酸性領域においてと同様に弱アルカリ性領域においても（pH値＝4.5ないし9.0）、穏やかに、かつ均一に加工することができ、その場合にアレルギー作用の全くない、あるいはアレルギー作用の少ない、さらに毛髪上において厄介な堆積物あるいは付着物を生じることのないような毛髪のパーマメント加工剤を提供することを課題として出発した。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】そしてここに驚くべきこ



【ここでRはヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリ（オキシアルキル）基あるいはヒドロキシポリ（オキシアルキル）基を表す】あるいはその酸付加塩を一個以上含有する加工剤を対象とする。

【0012】一般式（I）において残基Rはヒドロキシ基；（C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>—アルコキシ）基；一般式〔O—（C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>—アルキル）〕<sub>n</sub>で表される、重合度n＝2ないし20、特に好ましくは重合度n＝2ないし10のポリ（オキシアルキル）基；一般式〔O—（C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>—アルキル）〕<sub>m</sub>で表される、重合度m＝1ないし20、特に好ましくは重合度m＝2ないし10のヒドロキシポリ（オキシアルキル）基であることが好ましい。ここで（C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>—アルキル）は炭素原子数1ないし6のアルキル基を表し、他方（C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>—アルコキシ）は炭素原子数1ないし6のアルキル基を含有するアルコキシ基を表している。またこの場合にアルキル基は直鎖あるいは分枝鎖いづれであってもよい。

【0013】酸付加塩として、有機酸あるいは無機酸との生理学上問題のない付加塩、たとえば塩酸塩、硫酸塩、臭化水素酸塩あるいは酢酸塩などを使用することができる。

【0014】一般式（I）で表されるシステインエステルとして、特にL-システイン-（2-ヒドロキシエチル）エステルあるいはL-システイン-（2-メトキシエチル）エステル並びにそれらの塩酸塩を挙げることができる。

【0015】一般式（I）で表されるシステインエステルは他のケラチン還元性物質、たとえばチオグリコール酸、チオ乳酸、3-ヒドロキシ-2-メルカプトプロピオン酸、システアミンおよびシステアミン誘導体あるいはシステインおよびシステイン誘導体と一緒に使用することもできるが、一般式（I）で表されるシステインエステルは単独ケラチン還元性物質として（すなわち他のケラチン還元性物質を加えることなく）使用することが特に好ましい。

とに、特定のシステインエステルを基本として含有する毛髪のパーマメント加工剤を使用することによって、傷んだ毛髪と同様に傷んでいない毛髪も均一にパーマメント加工することができ、しかも従来毛髪の加工において使用されてきた毛髪ケラチン還元性エステル化合物の場合に頻繁に認められた皮膚に対するアレルギー作用は、この場合は認められず、またシステイン含有パーマメント加工剤の場合に認められた毛髪への厄介な付着物も、この場合は生じないことが見出された。

【0011】すなわち本発明は、ケラチン還元性物質を基本とする毛髪のパーマメント加工剤において、ケラチン還元性物質として一般式（I）で表されるシステインエステル：

【0016】一般式（I）で表されるシステインエステルあるいはその酸付加塩は、本発明による使用できる状態のパーマメント加工剤中に、4ないし30重量パーセント、好ましくは8ないし28重量パーセント含有される。

【0017】本発明による使用できる状態のパーマメント加工剤は4.5ないし9.0、好ましくは6.0ないし8.5のpH値を有する。

【0018】本発明による加工剤は、水溶液あるいはエマルジョンの形態で、あるいは水性液をベースとする粘稠な形態で、特にゲル、クリームあるいはペーストの形態で提供され得る。

【0019】自明のことであるが本発明による加工剤は、このような加工剤において一般的に使用されている公知の添加剤、たとえばカオリン、ベントナイト、脂肪酸、高級脂肪酸アルコール、澱粉、ポリアクリル酸およびその誘導体、セルロース誘導体、アルギン酸塩、ワセリンあるいはパラフィン油のような増粘剤；たとえば脂肪酸アルコールスルフェート（硫酸エステル）、脂肪酸アルコールエーテルスルフェート、スルホン酸アルキル、アルキルベンゼンスルフェート、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化アルキルフェノール、脂肪酸アルカノールアミドあるいはオキシエチル化脂肪酸エステルなどのアニオン性、カチオン性、両性あるいは非イオン性界面活性剤から成る湿潤剤あるいは乳化剤；たとえばポリエチレングリコールエステルのような乳白剤；たとえばエタノール、プロパノール、イソプロパノールあるいはグリセリンのようなアルコール；溶剤；安定剤；緩衝剤；香油；染料；たとえばカチオン性重合体、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸あるいはベタインのような毛髪コンディショナーあるいは毛髪保護剤を含有することができる。上に挙げた成分はそれぞれその目的において一般的に使用されている量が使用される。本加工剤中において、たとえば湿潤剤および乳化剤は0.2ないし30重量パーセント、

増粘剤は0.5ないし20重量パーセント含有される。

【0020】本発明による加工剤においては、加工効果を上げるために、たとえばジプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドンあるいはイミダゾリジン-2-オンのような、いわゆる膨潤剤および浸透剤を2ないし30重量パーセント、さらに毛髪の縮れ過ぎを回避するために、たとえばジチオジグリコール酸、ジチオジ乳酸あるいはこれらの塩のなどのジチオ化合物を補助的に使用することができる。

【0021】カルボン酸エステルは、水性系においては、限られた時間しか保持できないため、特にアルカリ性領域においては、容易に加水分解を起こすため、一般式(1)で表されるシステインエステルは無水の形態で保存し、使用直前にシステインエステルを含有する成分とその他の成分を混合することによって加工剤を製造することが好ましい。

【0022】その場合に本発明による加工剤は製品に応じて二成分あるいは三成分調合物の形態で提供することができる。

【0023】本発明による加工剤は、たとえば次に示すような二成分を混合することによって得ることができる。すなわち第一成分がアルカリ化剤、たとえば炭酸アルカリ、炭酸アンモニウム、炭酸水素アルカリあるいは炭酸水素アンモニウム、並びに上に挙げた化粧品添加物および水を含有し、第二成分が一般式(1)で表されるシステインエステルの無水物を含有する。

【0024】同様に本発明による加工剤は三成分調合物の形態で提供することもできる。この場合は第一成分に上に挙げた化粧品添加物および水が含有され、第二成分に一般式(1)で表されるシステインエステルの無水物が含有され、第三成分に香油、溶剤および保護剤が、水溶液あるいは無水の形態で、含有される。

【0025】本発明の加工剤においては、全ての実施形態において、上に挙げた化粧品添加物は、水性成分の形態あるいは非水性成分の形態、いずれの形態においても含有することができる。

【0026】本発明による加工剤は、pH値を変えることによって、さらに必要に応じて補助的に熱を作用させることによって、どのような構造の毛髪に対しても普遍的に有効に対処することができる。本加工剤を使用することによって、毛髪を毛先から毛根に至るまで均一に弾力的にパーマメント加工することができる。

【0027】毛髪のパーマメント加工は一般的な方法に従って実施される。すなわち毛髪を、所望の形態に整える前および/あるいは整えた後に、加工剤で処理し、水で洗い流し、酸化後処理し、水で洗い流し、必要に応じてウオータウエーブ処理し、最後に乾燥させる。

【0028】望ましい実施形態においては、毛髪をまずシャンプーで洗浄し、水ですすぐ。ついで毛髪をタオル

で拭いた後、束にわけ、各束を直径5ないし50mm、好ましくは5ないし15mmのカーラーに巻く。その後毛髪を、毛髪のパーマメント加工に対して充分な量の、望ましくは60ないし120グラムの本発明による上記の加工剤で処理する。そこで毛髪のパーマメント加工に対して充分な作用時間を置いた後(作用時間は毛髪の性状、加工剤のpH値および加工性並びに処理温度に応じて5ないし30分間である一熱を作用させない場合は10ないし30分間、熱を作用させる場合は5ないし20分間)、毛髪を水ですすぎ、酸化後処理(「固定処理」)する。後処理剤は、毛髪の実質量に応じて、望ましくは80ないし100グラム使用される。

【0029】酸化後処理に対しては、このような処理に対して従来から使用されている後処理剤を適宜使用することができる。たとえばこのような後処理剤として臭素酸カリウムおよびナトリウム、ホウ酸ナトリウム、過酸化尿素および過酸化水素などの酸化剤を挙げることができる。

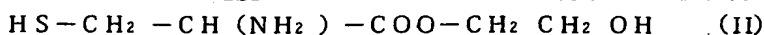
【0030】酸化剤の濃度は処理温度および処理時間(通常2ないし15分間)に応じて異なる。酸化剤は、通常、使用できる状態の後処理剤中に0.5ないし10重量パーセント量使用される。酸化後処理剤は、自明のことであるが、上記の成分の他に、たとえば湿潤剤、カチオン性重合物のような保護剤、弱酸、緩衝物質あるいは過酸化安定剤などを含有することができ、水溶液、乳化液並びに水性をベースとする粘稠な、特にクリーム、ゲルあるいはペーストの形態で提供することができる。

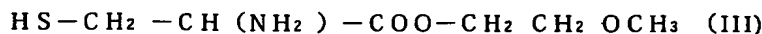
【0031】ついでカーラーをはずす。カーラーをはずした毛髪に対して、必要に応じて、もう一度酸化後処理を行う。その後毛髪を水ですすぎ、必要に応じてウオータウエーブ処理し、最後に乾燥させる。

【0032】本発明による毛髪の加工剤中に含有される一般式(1)で表されるシステインエステルは、一般的な方法に従って、酸性触媒、たとえば硫酸、塩酸あるいはベンゼンスルホン酸の存在下に、望ましくは熱作用下に、システインを適当なアルコールと置換反応させることによって得ることができる。

【0033】上に挙げた一般式(1)で表されるシステインエステルは、酸性ないしは弱アルカリ性のpH値領域において、優れたウエーブ加工性を有し、ほぼ無臭であり、また易水溶性で、水中において優れた安定性を示し、さらに生理学上非常に良好な相容性を示す。

【0034】一般式(1)で表されるシステインエステルは今まで文献に示されていない。本出願は、新規システインのエステル(「システインエステル」)も対象とする。これらの中でも特にL-システイン-(2-ヒドロキシエチル)エステル(II)、L-システイン-(2-メトキシエチル)エステル(III)およびこれらの酸付加塩の単独物あるいは混合物が好ましい。





## 【0035】

【発明の実施の形態】一般式(1)で表されるシステインエステルは、次に示す製造実施例に従って、酸性触媒の存在下にシステインを適当なヒドロキシ化合物(エチレングリコールないしエチレングリコール誘導体)と置換反応させることによって製造することができる。次に

## 実施例1：二成分毛髪加工剤

## 第一成分

尿素	3.0 g
エチレンオキサイド20モルでオキシエチル化された	1.0 g
オクチルフェノール	
アンモニア(25%水溶液)	0.8 g
香油	0.5 g
炭酸水素アンモニウム	0.3 g
水(完全脱塩)	94.4 g
	100.0 g

## 第二成分

L-システイン-(2-ヒドロキシエチル)エステル	70.0 g
グリセリン	30.0 g
	100.0 g

使用前に第一成分70gと第二成分30gを混合することによって、pH6.3の毛髪加工剤が得られる。少し損傷した毛髪をシャンプーで洗浄し、水で丁寧にすすぐ。タオルで拭いた後、毛髪を直径8mmのカラーに巻き、その上から毛髪加工剤を均一に付与し、プラスチックキャップをかぶせる。40℃において15分間の作用時間を置いた後、プラスチックキャップを取

## 実施例2：二成分パーマネント加工剤

## 第一成分

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	2.0 g
アンモニア(25%水溶液)	1.0 g
エチレンオキサイド10モルでオキシエチル化された	0.3 g
ココヤシ脂肪族アルコール	
香油	0.3 g
ジアンモニウムジチオグリコレート	0.2 g
水(完全脱塩)	96.2 g
	100.0 g

## 第二成分

L-システイン-(2-ヒドロキシエチル)エステル	60.0 g
グリセリン	30.0 g
N-アセチルシステアミン	10.0 g
	100.0 g

第一成分80gと第二成分40gを混合することによって、pH6.5の毛髪加工剤を得ることができる。この加工剤はそのまま使用することができる。損傷していない正常な毛髪を洗浄し、タオルで水分を拭き取り、直径6mmのカラーに巻く。ついで毛髪を上記の毛髪加工剤で均一に湿らせる。室温において20分間の作用時間を置いた後、毛髪を水で丁寧にすすぐ、ついで3%の過

実施例に基づいて本発明の対象をさらに詳しく説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

## 【0036】

## 【実施例】

## 毛髪加工剤に対する実施例

り除く。毛髪を水ですすぎ、3%の過酸化水素水溶液100gを用いて酸化後処理を行う。カラーをはずした後、毛髪をもう一度水ですすぎ、髪型を整え、乾燥させる。上記の処理によって、毛髪は毛先から毛根に至るまで均一に自然な感じに加工される。

## 【0037】

酸化水素水溶液80gで酸化後処理する。カラーをはずした後、毛髪をもう一度水ですすぎ、コールドパーマ(ウォーターウェーブ)処理し、最後に乾燥させる。上記の処理によって毛髪は全長にわたって均一にウェーブ加工される。このウェーブ加工は、弱アルカリ性毛髪加工剤処理によって得られるウェーブ加工に匹敵する。

## 【0038】

## 実施例3：三成分パーマメント加工剤

## 第一成分

1、2-プロピレングリコール	1.9 g
グリセリンジアセテート	1.0 g
エチレンオキサイド10モルでオキシエチル化された	0.8 g
ココヤシ脂肪族アルコール	
香油	0.3 g

## 第二成分

尿素	4.0 g
アンモニア(25%水溶液)	1.5 g
炭酸水素アンモニウム	1.2 g
水	89.3 g

## 第一成分+第二成分

100.0 g

## 第三成分

L-システイン- (2-メトキシエチル) エステル	80.0 g
グリセリン	20.0 g
	100.0 g

使用直前に第一成分を第二成分に溶解する。ついでこの溶液70gを第三成分30gと混合する。これによって得られる、すぐに使用することのできるパーマメント加工剤のpH値は6.8である。性状の不均一な毛髪を洗浄し、タオルで拭き、直径6mmのカーラーを巻く。ついで毛髪を上記のパーマメント加工剤で均一に湿らせる。40℃において15分間の作用時間を置いた後、毛髪を水ですすぎ、ついで3%の過酸化水素水溶液80gで酸化後処理する。カーラーをはずした後、毛髪をもう一度

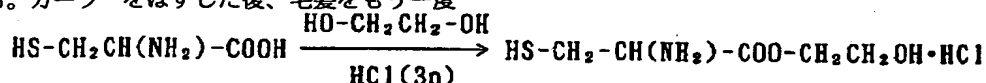
水ですすぎ、コールドパーマ(ウォーターウェーブ)処理し、最後に乾燥させる。この処理によって毛髪は均一に、非常に弾力的にウェーブ加工される。

## 【0039】製造実施例

実施例4：L-システイン- (2-ヒドロキシエチル) エステル・HCl

## 【0040】

## 【化1】



【0041】エチレングリコール100ml中において、還流下に、L-システイン12.1g(0.1モル)を3規定の塩酸50mlと一緒に18時間煮沸する。ついで常圧下に水を50ml、続いて減圧下にエチレングリコールないしはその水との共沸混合物を留去する。残留物をテトラヒドロフラン(THF)150mlに吸収させ、こ

れによって得られる混合物を沸騰するまで加熱する。冷却後、固形物を濾別し、テトラヒドロフランで洗浄し、乾燥器内において乾燥させる。色の付いた、結晶生成物が17.8g(理論収量の88%)得られる。この生成物は152-157℃において融解する。

## 【0042】

CHN分析：C<sub>5</sub> H<sub>11</sub> NO<sub>3</sub> S·HCl  
(分子量=201.67)

	C%	H%	N%
計算値	29.78	6.00	6.95
実験値	29.81	5.99	6.91

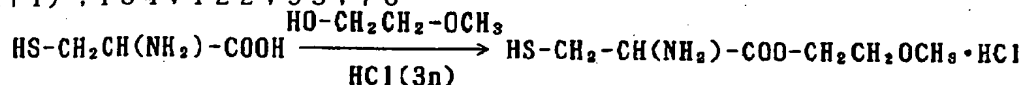
<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O)：

δ=4.33(t;1H)；4.22(m;2H)

3.68(m;2H)；3.08(m;1H)

FAB-MS(マトリックス=グリセリン)：m/z=

166(M+1)；134；122；93；76



【0045】L-システイン12.1g(0.1モル)をメトキシエタノール100mlおよび3規定の塩酸50

mlと一緒に還流下に18時間加熱する。ついで反応によって生じた水およびメトキシエタノールを減圧下に留去

する。これによって得られる白色残留物をエタノール100mlに吸収させた後、ジエチルエーテルを用いて分別沈澱させ、複数の析出物を得る。第一析出物にはL-システイン・HClが8.0g含まれ、第二析出物にはL-システイン-（2-メトキシエチル）エステル・HClが1.0g含まれている。このL-システイン-（2-メトキシエチル）エステル・HClは極少量のL-シ

ステイン・HClを不純物として含有する。

【0046】収量： L-システイン-（2-メトキシエチル）エステル1.0g（理論収量の4.6%）

FAB-MS（マトリックス=グリセリン）： $m/z = 180 (M+1) ; 166 ; 122 ; 93$

本出願において示されているパーセント数は、特に指示がない限り、すべて重量パーセント数を表す。

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンター ラング

ドイツ連邦共和国、デー-64354 ライン  
ハイム 5、アウフ デア ローテン エ  
ルデ 10 ベー

(72)発明者 ゲルハルト マレシュ

ドイツ連邦共和国、デー-64295 ダルム  
シュタット、ヴァンケルシュナイゼ 6